

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08F 283/14, 8/00, C08L 51/08, C08J 5/24, B32B 15/08 // C08G 61/08		A1	(11) 国際公開番号 WO98/18838 (43) 国際公開日 1998年5月7日 (07.05.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03932	(22) 国際出願日 1997年10月29日 (29.10.97)	(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 歐州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	(30) 優先権データ 特願平8/303728 1996年10月29日 (29.10.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社 (NIPPON ZEON CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小出村順司 (KODEMURA, Junji) [JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 西川繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)

(54) Title: MODIFIED THERMOPLASTIC NORBORNENE POLYMER AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法

(57) Abstract

A modified thermoplastic norbornene polymer which is prepared by grafting a thermoplastic norbornene polymer selected from among open-ring polymers of norbornene monomers and hydrogenated derivatives thereof with at least one unsaturated compound selected from the group consisting of unsaturated epoxy compounds and unsaturated carboxylic acid compounds and which has a graft ratio of at least 10 mole % and a number-average molecular weight (M_n) of 500 to 500,000; a process for the production of the same; and a cross-linkable polymer composition comprising the modified thermoplastic norbornene polymer and a cross-linking agent.

(57) 要約

ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物から選ばれる熱可塑性ノルボルネン系重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、グラフト変性率が少なくとも 10 モル%で、数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 500,000 の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、その製造方法、及び該変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤とを含有する架橋性重合体組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルベニア	I	フィンランド	L	リトアニア	N	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LT	リクセンブルグ	SD	セネガル
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	セネガル
AT	オーストリア	GB	英國	MC	モナコ	TG	セネガル
AL	オーストリア	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	J	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TR	セネガル
BB	ベルベト	GN	ギニア	ML	マリ	TR	セネガル
BB	ベルギー	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	U	セネガル
BB	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	AG	セネガル
BB	ブルガリア	ID	インドネシア	MW	マラウイ	SZ	セネガル
BB	ブナシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	U	セネガル
BB	ブルジル	IS	アイスランド	NN	ニジエール	VN	セネガル
BB	ブルーシ	IT	イタリア	NO	オランダ	YU	セネガル
BB	カナダ	JP	日本	NZ	ノーブルウェー	ZW	セネガル
CA	中央アフリカ	KE	ケニア	PT	ポーランド		
CC	コシナ共和国	KR	キルギス	PT	ポーランド		
CC	コシナ共和国	KR	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CC	コートジボアール	LG	ラバウル	SD	ロシア		
CC	カスルーン	LG	ラバウル	SE	セーランド		
CC	中国	LG	ラバウル	SI	スウェーデン		
CC	キューバ	LG	ラバウル	SK	シンガポール		
CC	キプロス	LG	ラバウル	SL	スロバキア		
CC	チエシコ	LG	ラバウル				
CC	ドンジ	LG	ラバウル				
DE	デンマーク	LG	ラバウル				
DE	エストニア	LG	ラバウル				
DE	スペイン	LS	レント				

明細書

変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法

5

<技術分野>

本発明は、ノルボルネン系モノマーの開環重合体またはその水素添加物を不飽和エポキシ化合物または不飽和カルボン酸化合物によりグラフト変性してなる変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、誘電率などの電気特性、金属(金属箔、金属配線など)やシリコンウエハなどの他材との密着性、耐熱性、耐湿性などに優れ、しかも高濃度の溶液とすることでき、溶液中の各種配合剤の均一分散性にも優れた変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法に関する。

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、これらの諸特性を生かして、例えば、プリプレグの含浸用樹脂、シート、層間絶縁膜などとして、電気・電子機器分野において好適に使用することができる。

20 <背景技術>

近年、高度情報化社会の急激な進展にともない、エレクトロニクス産業分野において、情報処理の高速化や機器の小型化が強く求められている。電気・電子機器に用いられる半導体、I C、ハイブリッドI C、プリント配線板、表示素子、表示部品等の電子部品において、高周波領域で高速化や小型化を図るために、高周波領域での誘電率が充分に小さい絶縁材料が求められている。また、長期間の

高信頼性を確保するために、ハンド耐熱性などの耐熱性や耐湿性に優れる絶縁材料が要求されている。さらに、コンピュータや通信機器などの情報処理機器の分野において、情報処理の高速化が迫られており、また、携帯可能なように小型化、軽量化が求められていて、それに伴って、これらの機器に装備されている回路には、
5 回路基板の多層化、高精度化、微細化などの高性能化が強く求められている。

近年、小型化及び高密度化実装を実現させたフリップチップ実装用のマルチチップモジュール（MCM）が開発されている。このMCMの層間絶縁膜に用いられる絶縁材料としては、上記要求特性の他に、
10 MCMがシリコンウエハなどの基板上に絶縁層と導電層を何層にも重ねて作製されるため、長期間の高信頼性を確保するには、シリコンウエハなどの基板や金属層（金属箔や金属蒸着層など）などの導電層に対して、充分な密着性を有することが必要である。また、MCMでは、配線ピッチの短縮化によるピア径を小さくできることが要求されるため、絶縁材料には、微細加工を可能するために、感光性を付与することが要求されている。

従来より、MCMの絶縁材料として、ポリイミド樹脂やエポキシ樹脂に感光性を付与したものが検討されている。しかしながら、従来の感光性ポリイミド樹脂は、高周波領域での誘電率等の電気特性が充分でなく、また、耐湿性が充分でないために、長期間の高信頼化への対応が困難であるという欠点をもっていた。エポキシ樹脂では、感光性を付与するためにアリル基等の感光性基の導入が試みられているが、誘電率等の電気特性が大幅に低下し、熱安定性も充分ではないという欠点をもっている。

一方、回路基板は、例えば、ガラスクロスなどの補強基材に樹脂

ワニスを含浸させ乾燥処理した半硬化状態のシート（プリプレグ）を作製し、次いで、銅箔または外層用銅張板、プリプレグ、内層用銅張板などを鏡面板の間に順にレイアップした後、加圧加熱プレスして樹脂を完全硬化させることにより製造されている。従来、樹脂
5 材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等が用いられてきている。

しかし、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂は、一般に、誘電率が4.0以上と高く、電気特性が充分ではないため、これらの熱硬化性樹脂を用いた回路基板では、
10 演算処理の高速化や高信頼化が困難であった。一方、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂などの熱可塑性樹脂を用いた回路基板は、耐熱性に劣るため、ハンダ付けの際などに、クラックや剥離が生じることがあり、しかも寸法安定性が悪く、多層化も困難であった。

そこで、近年、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を絶縁材料として使用することが提案されている。
15

例えば、特開昭62-34924号公報には、ノルボルネン系環状オレフィンとエチレンを付加重合させることにより、135°C、テカリ中で測定した極限粘度[η]が1.15~2.22のノルボルネン系樹脂を合成し、該ノルボルネン系樹脂と架橋助剤とを混練した後、粉碎し、それに有機過酸化物溶液を含浸させ、溶液を除去した後、プレス成形して架橋させる方法が開示されている。
20

しかしながら、この方法は、工程が複雑であることに加えて、ノルボルネン系樹脂を高濃度の溶液とすることが困難で、さらに、有機過酸化物やその他の配合剤が均一に分散しないという問題があった。したがって、この方法により得られた樹脂の溶液を用いてプリプレグを作製するには、低濃度の溶液とする必要がある。しかし、
25

低濃度の溶液を補強基材に含浸した場合、室温で粘着しなくなるまでの乾燥時間が長く、この間に変形しないように静置しなければならないので、生産性に劣るという問題がある。また、各種用途に応じて種々の配合剤を添加する必要があるが、溶液の粘度が高いために、均一分散ができないばかりか、配合剤の種類や配合量によっては、樹脂溶液と配合剤が二相分離してしまうという欠点がある。二相分離した溶液に補強基材を浸漬しても、各成分が均一に含浸した耐久性に問題がある。

特開平6-248164号公報には、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂と、有機過酸化物、架橋助剤、及び臭素化ビスフェノールなどの難燃化剤を溶媒中に分散させた後、得られた溶液を流延したり、あるいは補強基材に含浸させ、次いで、溶媒を除去して、熱架橋することにより、シートやプリプレグなどを製造する方法が開示されている。しかし、該公報に具体的に開示されているノルボルネン系樹脂を用いると、固体分濃度を充分に高くすることが困難で、乾燥工程での生産性が充分ではない。さらに、この方法では、均一分散させることができる配合剤の種類や量に限定があり、また、銅箔との引剥強度が充分でないため、用途分野によっては充分に適用できないという問題があった。

特開昭62-27412号公報には、エチレンとノルボルネン系モノマーとの付加共重合体に、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エポキシ化合物をグラフトした変性環状オレフィン共重合体が提案されている。特開平8-20692号公報には、カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と熱架橋剤及び／または光

架橋剤とを含有する樹脂組成物が提案されている。特開平8-259784号公報には、エポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂と架橋剤とを含有する樹脂組成物が提案されている。これらの樹脂材料は、いずれも電気特性、耐熱性、密着性などに優れることが報告されている。

5

しかしながら、これらの先行文献に具体的に開示されている変性ポリマーは、いずれもグラフト変性率が充分でないため、金属やシリコンウエハ等の他材との密着性が充分でなく、しかも、耐熱性が不充分であり、ハンダリフロー工程やスパッタリング工程で変形や

10 クラックが生じやすいという問題点を有していた。

<発明の開示>

本発明の目的は、高周波領域における誘電率等の電気特性、耐熱性、耐湿性、及び熱安定性に優れ、しかも、金属やシリコンウエハ等の他材との密着性にも優れた変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高周波領域における誘電率等の電気特性、耐熱性、耐湿性、及び熱安定性に優れ、しかも、金属やシリコンウエハ等の他材との密着性にも優れ、さらには、架橋剤の配合にも適したエポキシ基含有ノルボルネン系重合体を含んでなる架橋性重合体組成物を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、耐熱性、誘電率等の電気特性、及び金属箔との引剥強度に優れ、高濃度の溶液とすることができる、しかも溶液中での配合剤の均一分散性に優れる変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、その製造方法、及び該変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤とを含んでなる架橋性重合体組成物を提供することにあ

25

る。

本発明者は、前記の如き従来技術の問題点を克服するために鋭意研究を行った結果、特定の範囲の分子量を有するノルボルネン系モノマーの開環重合体またはその水素添加物を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物により、高変性率でグラフト変性することによって、前記目的を達成できることを見いだした。

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体のうち、グラフト変性率が 10 モル%以上で、数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 20,000 の比較的低分子量のポリマーは、高濃度の溶液とすることができ、かつ、溶液中に種々の配合剤を高濃度でも均一分散することができる。また、その溶液は、補強基材に対する含浸性に優れ、製膜性も良好であるため、該変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤とを含有する架橋性重合体組成物を用いてプリプレグやシートを作成することができる。しかも、プリプレグやシートから作成した積層体は、耐熱性や誘電率に優れ、かつ、金属張り積層体にした場合、金属層との引剥強度に優れている。

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体のうち、グラフト変性率が 10 モル%以上で、数平均分子量 (M_n) が 20,000 を越える比較的高分子量のポリマーは、高周波領域における誘電率等の電気特性、耐熱性、耐湿性、及び熱安定性に優れ、しかも、金属やシリコンウエハ等の他材との密着性にも優れているため、オーバーコート膜や層間絶縁膜などとして特に好適に使用することができる。

さらに、本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、架橋剤の種類を選択することにより、熱架橋、光架橋などの各種架橋法を採用することができる。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物から選ばれる熱可塑性ノルボルネン系重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、グラフト変性率が少なくとも10モル%で、数平均分子量(M_n)が500～500,000の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体が提供される。

また、本発明によれば、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物から選ばれる数平均分子量(M_n)が500～500,000の熱可塑性ノルボルネン系重合体に、有機過酸化物の存在下で、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物を反応させることを特徴とする、グラフト変性率が少なくとも10モル%で、数平均分子量(M_n)が500～500,000の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物から選ばれる熱可塑性ノルボルネン系重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、グラフト変性率が少なくとも10モル%で、数平均分子量(M_n)が500～500,000の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と、架橋剤とを含有する架橋性重合体組成物が提供される。

25 <発明を実施するための最良の形態>

変性熱可塑性ノルボルネン系重合体

本発明で使用される変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 500,000 の熱可塑性ノルボルネン系重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の不飽和化合物によりグラフト変性させたものである。
5

熱可塑性ノルボルネン系重合体として、ノルボルネン系モノマーの開環重合体またはその水素添加物を使用する。耐熱性、耐久性、誘電率などの電気特性などの観点から、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が特に好ましい。

10 (1) ノルボルネン系モノマー

本発明で使用されるノルボルネン系モノマー、ノルボルネン系モノマーの開環重合体、及びその水素添加物としては、格別な制限はなく、例えば、特開平 3-14882 号や特開平 3-122137 号などに開示される公知のものを使用することができる。

15 ノルボルネン系モノマーは、上記各公報や特開平 2-227424 号、特開平 2-276842 号などに開示されている公知のモノマーであって、例えば、ノルボルネン構造を有する多環炭化水素；そのアルキル、アルケニル、アルキリデン、芳香族等の置換誘導体；ハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換誘導体；これら極性基を有するアルキル、アルケニル、アルキリデン、芳香族等の置換誘導体；などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン構造を有する多環炭化水素及びそのアルキル、アルケニル、アルキリデン、芳香族等の置換誘導体などが、耐薬品性や耐湿性などに優れ好適である。
20
25

本発明で使用する典型的なノルボルネン系モノマーは、式 (a)



5 [式中、R¹～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロ
ゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミ
ド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、アルコ
キシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリ
ル基）で置換された炭化水素基である。ただし、R⁵～R⁸は、2つ
10 以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単
環または多環は、炭素-炭素二重結合を有していても、芳香環を形
成してもよい。R⁵とR⁶とで、またはR⁷とR⁸とで、アルキリデン基
を形成してもよい。]

で表される化合物である。

15 式 (a) 中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭
素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基として
は、例えば、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、
炭素数が2～20、好ましくは2～10のアルケニル基、炭素数3
～15、好ましくは3～8のシクロアルキル基、及び炭素数が6～
20 12、好ましくは6～8のアリール基などが挙げられる。極性基で
置換された炭化水素基としては、例えば、炭素数1～20、好ま
しくは1～10のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。アル
キリデン基としては、極性基で置換されないものが防湿性を高度に
高める好適であり、また、その炭素原子数は、通常1～20、好ま
しくは1～10の範囲である。

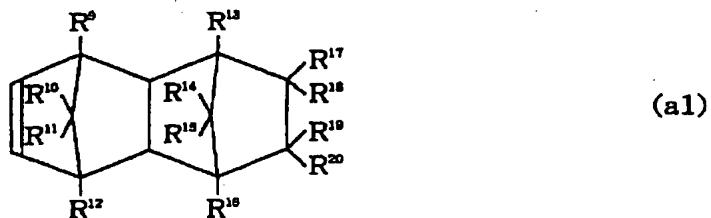
25 アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n

—プロピル基、i—プロピル基、n—ブチル基、t—ブチル基、n—アミル基、n—ヘキシル基、デシル基などが挙げられる。アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテン基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。アルキリデン基の具体例としては、例えば、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基などが挙げられる。エステル基としては、例えば、アルキルエステル基が挙げられる。

式 (a)において、 $R^1 \sim R^4$ は、高い耐湿性が要求される場合は、水素原子または炭化水素基であることが好ましい。また、 $R^5 \sim R^8$ は、2つ以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素—炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよいが、この場合、単環または多環には、前記の如き置換基（炭化水素基、極性基、または極性基で置換された炭化水素基）がついていてもよい。ただし、この場合、高度の耐湿性が要求される場合には、極性基を持たないものが好ましい。

前記式 (a) で表されるノルボルネン系モノマーの好ましい例としては、式 (a1)

20

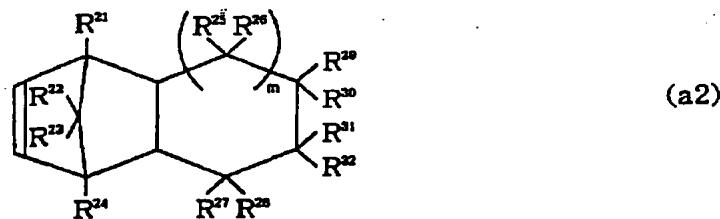


で表される化合物を挙げることができる。

式 (a1) 中の $R^9 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基（例えば、アルキ

ルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基であり、高い耐湿性が要求される場合は、水素原子または炭化水素基である。ただし、R¹⁷～R²⁰は、2つ以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素-炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。R¹⁷とR¹⁸とで、またはR¹⁹とR²⁰とで、アルキリデン基を形成してもよい。もちろん、これらの単環、多環または芳香環には、前記の如き置換基(炭化水素基、極性基、または極性基で置換された炭化水素基)がついていてもよい。ただし、この場合、高度の耐湿性が要求される場合には、極性基を持たないものが好ましい。これらの置換基の具体例は、前記と同様である。

前記式(a)で表されるノルボルネン系モノマーの他の好ましい例としては、式(a2)



で表される化合物を挙げることができる。

式(a2)中、mは、0、1または2であり、mが0の場合は、シクロペンタン環を形成している。R²¹～R³²は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基(例えば、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で

置換された炭化水素基であり、高い耐湿性が要求される場合は、水素原子または炭化水素基である。ただし、R²⁹～R³²は、2つ以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素-炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。R²⁹とR³⁰とで、またはR³¹とR³²とで、アルキリデン基を形成してもよい。また、R³⁰とR³¹が結合して、R³⁰とR³¹がそれぞれ結合している2個の炭素原子間に二重結合を形成してもよい。もちろん、これらの単環、多環または芳香環には、前記の如き置換基（炭化水素基、極性基、または極性基で置換された炭化水素基）についていてもよい。ただし、この場合、高度の耐湿性が要求される場合には、極性基を持たないものが好ましい。これらの置換基の具体例は、前記と同様である。

ノルボルネン系モノマーの具体例としては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1^{7,10}] - 3 - ドデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1³,6.1^{10,13},0^{2,7},0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9},1^{4,7},1^{11,18},1^{13,16},0^{3,8},0^{12,17}] - 5 - ドコセン誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6},0^{2,7},0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}] - 3 - デセン誘導体、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}] - 3 - ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6},0^{2,7},0^{9,13}] - 4 - ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5},1^{9,12},0^{8,13}] - 3 - ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1³,6.1^{10,17},1^{12,15},0^{2,7},0^{11,16}] - 4 - エイコセン誘導体、

ノナシクロ [1 0. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0²,
 10. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5 - ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ [8.
 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3 - ヘキサデセン誘導体、ヘプ
 タシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}
 5] - 5 - ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ [1 0. 1 0. 1. 1⁵,
 8. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 5 - ヘ
 キサコセン誘導体、1, 4 - メタノ - 1, 4, 4a, 9a - テトラ
 ヒドロフルオレン誘導体、1, 4 - メタノ - 1, 4, 4a, 5, 10,
 10a - ヘキサヒドロアントラセン誘導体、及びシクロペンタジエ
 10ン - アセナフチレン付加物などが挙げられる。

より具体的には、例えば、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 -
 エン、6 - メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、5.
 6 - ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、1 - メチ
 ルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、6 - エチルビシクロ
 15 [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、6 - n - ブチルビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト - 2 - エン、6 - イソブチルビシクロ [2. 2. 1]
 ヘプト - 2 - エン、7 - メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2
 - エン、などのビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン誘導体；
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 -
 20 メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
 8 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデ
 セン、8 - プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -
 3 - ドデセン、8 - ブチテルトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1⁷,
 10] - 3 - ドデセン、8 - イソブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,
 25 5. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - ヘキシルテトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - シクロヘキシルテトラシ

セン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ブロモテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ジクロロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、などのテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体；ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1¹⁰.13.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1¹⁰.13.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1¹⁰.13.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1¹⁰.13.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、1.6.1.10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1¹⁰.13.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、などのヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1¹⁰.13.0^{2,7}.0^{9,14}]-4

-ヘプタ デセン誘導体；オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}.
 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ドコセン、15 - メチル
 オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0³.
 8. 0^{12,17}] - 5 - ドコセン、15 - エチルオクタシクロ [8. 8.
 5 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ドコ
 セン、などのオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}.
 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ドコセン誘導体；ペンタシクロ [6.
 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、1, 3 - ジメ
 チルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキ
 10 サデセン、1, 6 - ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0².
 7. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、15, 16 - ジメチルペンタシク
 ロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、など
 のペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサ
 デセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}.
 15 0^{3,8}. 0^{12,16}] - 5 - エイコセン、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1².
 9. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、など
 のヘプタシクロ - 5 - エイコセン誘導体あるいはヘプタシクロ - 5
 - ヘンエイコセン誘導体；トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 -
 デセン、2 - メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン、
 20 5 - メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン、などの
 トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン誘導体；トリシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3 - ウンデセン、10 - メチルトリシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3 - ウンデセン、などのトリシクロ [4.
 4. 0. 1^{2,5}] - 3 - ウンデセン誘導体；ペンタシクロ [6. 5.
 25 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4 - ペンタデセン、1, 3 - ジメチル
 ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4 - ペンタデ

セン、1, 6-ジメチルペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3, 6, 02, 7, 9, 13}] - 4-ペントデセン、14, 15-ジメチルペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3, 6, 02, 7, 9, 13}] - 4-ペントデセン、などのペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3, 6, 02, 7, 9, 13}] - 4-ペントデセン誘導体；ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3, 6, 02, 7, 9, 13}] - 4, 10-ペントデカジエン、などのジエン化合物；ペンタシクロ[7. 4. 0. 1^{2, 5, 19, 12, 8, 13}] - 3-ペントデセン、メチル置換ペンタシクロ[7. 4. 0. 1^{2, 5, 19, 12, 8, 13}] - 3-ペントデセン、などのペンタシクロ[7. 4. 0. 1^{2, 5, 19, 12, 8, 13}] - 3-ペントデセン誘導体；ヘプタシクロ[8. 7. 0. 1^{3, 6, 110, 17, 12, 15, 02, 7, 011, 16}] - 4-エイコセン、ジメチル置換ヘプタシクロ[8. 7. 0. 1^{3, 6, 110, 17, 12, 15, 02, 7, 011, 16}] - 4-エイコセン、などのヘプタシクロ[8. 7. 0. 1^{3, 6, 110, 17, 12, 15, 02, 7, 011, 16}] - 4-エイコセン誘導体；ノナシクロ[10. 9. 1. 1^{4, 7, 13, 20, 15, 18, 03, 8, 02, 10, 012, 21, 014, 19}] - 5-ペントコセン、トリメチル置換ノナシクロ[10. 9. 1. 1^{4, 7, 13, 20, 15, 18, 03, 8, 02, 10, 012, 21, 014, 19}] - 5-ペントコセン、などのノナシクロ[10. 9. 1. 1^{4, 7, 13, 20, 15, 18, 03, 8, 02, 10, 012, 21, 014, 19}] - 5-ペントコセン誘導体；ペンタシクロ[8. 4. 0. 1^{2, 5, 19, 12, 8, 13}] - 3-ヘキサデセン、11-メチルペンタシクロ[8. 4. 0. 1^{2, 5, 19, 12, 8, 13}] - 3-ヘキサデセン、11-エチル-ペンタシクロ[8. 4. 0. 1^{2, 5, 19, 12, 8, 13}] - 3-ヘキサデセン、10, 11-ジメチル-ペンタシクロ[8. 4. 0. 1^{2, 5, 19, 12, 8, 13}] - 5-ヘキサデセン、などのペンタシクロ[8. 4. 0. 1^{2, 5, 19, 12, 8, 13}] - 3-ヘキサデセン誘導体；

ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0¹².
 1⁷] - 5 - ヘンエイコセン、15 - メチル - ヘプタシクロ [8. 8.
 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコ
 セン、トリメチル - ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1¹³.
 5 16. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、などのヘプタシクロ [8.
 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエ
 イコセン誘導体；ノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1¹⁶.
 19. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 6 - ヘキサコセン、など
 のノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}.
 10 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 6 - ヘキサコセン誘導体；ペンタシク
 ロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4, 11 - ペンタデカジ
 エン、メチル置換ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0⁹.
 13] - 4, 11 - ペンタデカジエン、トリメチル置換ペンタシクロ [4.
 7. 0. 1^{2,5}. 0^{8,13}. 1^{9,12}] - 3 - ペンタデセン、ペンタシク
 ロ [4. 7. 0. 1^{2,5}. 0^{8,13}. 1^{9,12}] - 3, 10 - ペンタデカ
 ジエン、メチル置換ペンタシクロ [4. 7. 0. 1^{2,5}. 0^{8,13}. 1⁹.
 12] - 3, 10 - ペンタデカジエン、メチル置換ヘプタシクロ [7.
 8. 0. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 1^{10,17}. 0^{11,16}. 1^{12,15}] - 4 - エイコ
 セン、トリメチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 1¹⁰.
 20 17. 0^{11,16}. 1^{12,15}] - 4 - エイコセン、テトラメチル置換ヘプタ
 シクロ [7. 8. 0. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 1^{10,17}. 0^{11,16}. 1^{12,15}] - 4 - エイコセン、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3, 7 - テ
 カジエン（すなわち、ジシクロペンタジエン）、2, 3 - ジヒドロ
 ジシクロペンタジエン、5 - フェニル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
 25 プト - 2 - エン（すなわち、5 - フェニル - 2 - ノルボルネン）、
 5 - メチル - 5 - フェニル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 -

エン、5-ベンジル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-
5 エン、8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ベンジル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-トリル-
10 テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ジフェニル-テ
15 トライシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(β -ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ド
20 デセン、8-(α -ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0⁹.
25 14]-4-ヘプタデセン、6-(α -ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(β -ナフチル)-
カルバゾール、1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,

8 a, 9 a-オクタヒドロフルオレン類；1, 4-メタノ-1, 4,
 4 a, 9 a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-8-メチ
 ル-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタ
 ノ-8-クロロ-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒドロフルオレン、
 5 1, 4-メタノ-8-ブロモ-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒドロ
 フルオレン等の1, 4-メタノ-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒド
 ロフルオレン類；1, 4-メタノ-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒ
 ドロジベンゾフラン類；1, 4-メタノ-1, 4, 4 a, 9 a-テ
 トライドロカルバゾール、1, 4-メタノ-9-フェニル-1, 4,
 10 4 a, 9 a-テトラヒドロカルバゾール等の1, 4-メタノ-1,
 4, 4 a, 9 a-テトラヒドロカルバゾール類；1, 4-メタノ-
 1, 4, 4 a, 5, 10, 10 a-ヘキサヒドロアントラセンなど
 の1, 4-メタノ-1, 4, 4 a, 5, 10, 10 a-ヘキサヒド
 ロアントラセン類；7, 10-メタノ-6 b, 7, 10, 10 a-
 15 テトラヒドロフルオランセン類；シクロペンタジエン-アセナフチ
 レン付加物にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11,
 12-ベンゾ-ベンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]
 -4-ペンタデセン、11, 12-ベンゾ-ベンタシクロ [6. 6.
 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、14, 15-ベン
 20 ゾ-ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,}
 16] -5-エイコセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物
 などが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは
 2種以上を組み合わせて用いることができる。

25 分子量調整剤として、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-
 ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、

3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの α -オレフィン；1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジオレフィン；などを10モル%程度までの範囲で使用することができる。

(2) 開環重合

ノルボルネン系モノマーの開環重合体は、少なくとも一種のノルボルネン系モノマーを、開環重合触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系；あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タンゲステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系；などを用い、溶媒中または無溶媒で、通常、-50°C～100°Cの重合温度、0～50 kg/cm²の重合圧力で、開環重合させることにより得ることができる。

触媒系に、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などの第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。

(3) 水素添加

ノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物は、常法に従

って、開環重合体を水素添加触媒の存在下に水素により水素化する方法により得ることができる。

水素添加触媒としては、遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。

水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、炭化水素系溶媒が好ましく、環状炭化水素系溶媒がより好ましい。このような炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応させればよい。

本発明で使用する熱可塑性ノルボルネン系重合体は、耐候性や耐光劣化性が高いことが好ましく、そのために、開環重合体は、主鎖構造中の不飽和結合の通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上は飽和していることが好ましい。芳香環構造については、水素化してもよいが、耐熱性の観点からは、通常20%以上、好ましくは30%以上、好ましくは40%以上が残存していることが望ましい。主鎖構造中の不飽和結合と芳香環構造中の不飽和結合とは、¹H-NMRによる分析により区別して認識すること

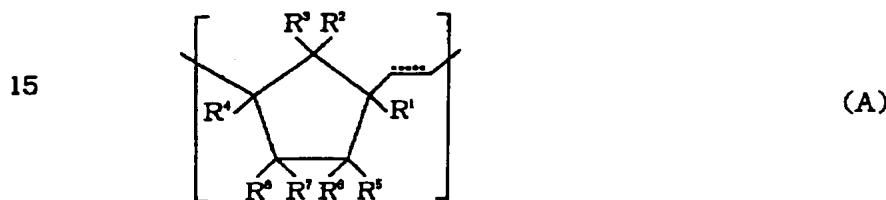
ができる。

主鎖構造中の不飽和結合を主として水素添加するには、-20℃～120℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは20～80℃の温度で、0.1～50kg/cm²、好ましくは0.5～30kg/cm²、より好ましくは1～20kg/cm²の水素圧力で水素添加反応を行うことが望ましい。

(4) 热可塑性ノルボルネン系重合体

本発明で使用する熱可塑性ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン系モノマーの開環重合体またはその水素添加物である。このような熱可塑性ノルボルネン系重合体は、典型的には、前記式(a)で表されるノルボルネン系モノマーを開環重合し、必要に応じて水素添加することにより得ることができる。

具体的には、式(A)



で表される繰り返し単位を有するポリマーを挙げることができる。

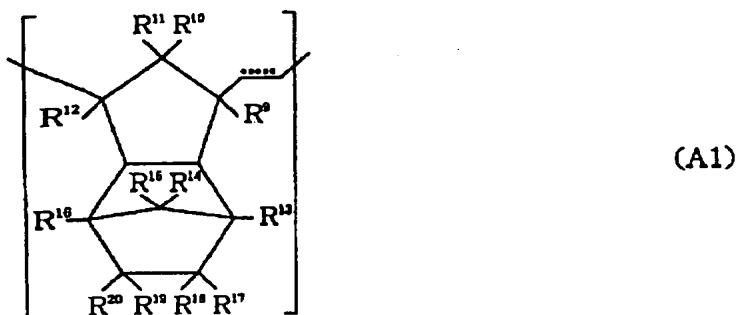
式(A)中、R¹～R⁸は、式(a)におけるのと同じである。ただし、20 水素添加により、主鎖の炭素-炭素二重結合が水素添加されている場合には、側鎖に非共役二重結合がある場合、該非共役二重結合も水素添加されている。側鎖に芳香環がある場合、水素添加によっても、芳香環の共役二重結合は、一部または全部が残存していることが、耐熱性の観点から好ましい。

25 式(A)中の $\cdots\cdots$ は、単結合または二重結合を表す。水素添加率が99%以上と高い場合には、主鎖の炭素-炭素二重結合は、

ほぼ単結合となっている。部分的に水素添加した場合には、主鎖には、単結合と二重結合が共存した状態となる。

前記式 (a 1) で表されるノルボルネン系モノマーを開環重合し、必要に応じて水素添加すると、式 (A 1)

5



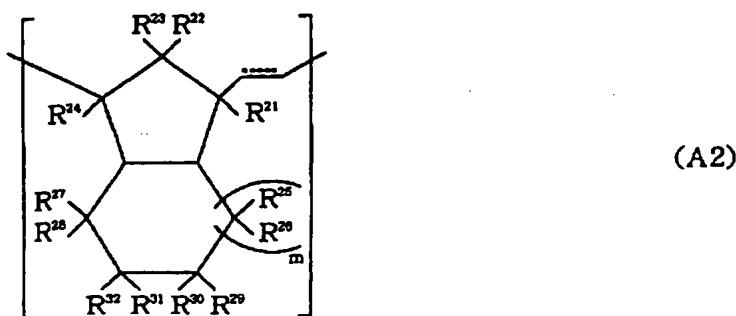
10

で表される繰り返し単位を有するポリマーが得られる。

式 (A 1) 中、 $R^9 \sim R^{20}$ は、式 (a 1) におけるのと同じである。ただし、水素添加により、主鎖の炭素-炭素二重結合が水素添加されている場合には、側鎖に非共役二重結合がある場合、該非共役二重結合も水素添加されている。側鎖に芳香環がある場合、水素添加によっても、芳香環の共役二重結合は、一部または全部が残存していることが、耐熱性の観点から好ましい。式 (A 1) 中の は、単結合または二重結合を表す。

前記式 (a 2) で表されるノルボルネン系モノマーを開環重合し、必要に応じて水素添加すると、式 (A 2)

25



で表される繰り返し単位を有するポリマーが得られる。

式 (A 2) 中、 m 及び $R^{21} \sim R^{32}$ は、式 (a 2) におけるのと同じである。ただし、水素添加により、主鎖の炭素-炭素二重結合が水素添加されている場合には、側鎖に非共役二重結合がある場合、該 5 非共役二重結合も水素添加されている。側鎖に芳香環がある場合、水素添加によっても、芳香環の共役二重結合は、一部または全部が残存していることが、耐熱性の観点から好ましい。式 (A 2) 中の ... は、単結合または二重結合を表す。

使用される熱可塑性ノルボルネン系重合体の分子量は、トルエン 10 を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (G P C) により測定したポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n)、あるいはノルボルネン系重合体がトルエンに溶解しない場合は、シクロヘキサンを溶媒とする G P C により測定したポリイソブレン換算の数 15 平均分子量 (M_n) で、500 ~ 500,000、好ましくは 3,000 ~ 300,000、より好ましくは 5,000 ~ 250,000 である。

ノルボルネン系重合体の数平均分子量 (M_n) が過度に小さいと機械的強度に劣り、逆に、過度に大きいと、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる不飽和化合物 20 のグラフト変性率が充分に上がらず、加工性も低下する。

熱可塑性ノルボルネン系重合体の分子量分布は、格別な限定はないが、トルエンを溶媒とする G P C によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、通常 4.0 以下、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.5 以下であるときに、機械的強度が高度に高められ、好適である。

熱可塑性ノルボルネン系重合体のガラス転移温度 (T_g) は、使

用目的に応じて適宜選択すればよいが、示差走査熱量計（D S C）による測定にて、通常50～200℃程度である。熱可塑性ノルボルネン系重合体のガラス転移温度が高いと、特に電子部品などの実装温度や信頼性試験温度などの高温領域での機械的強度の低下が小さく、粘度特性にも優れるために好ましい。ただし、ガラス転移温度が比較的低い場合であっても、変性ポリマーを架橋剤と組み合わせて使用し、架橋ポリマーとすることにより、耐熱性を充分に高めることができる。

（5）グラフト変性

本発明に使用されるグラフトモノマーは、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる不飽和化合物である。

不飽和エポキシ化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジル等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；エンドーシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸、エンドーシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸等の不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステルあるいはポリグリシジルエステル類；アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、o-アリルフェノールのグリシジルエーテル、m-アリルフェノールのグリシジルエーテル、p-アリルフェノールのグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル類；2-(o-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(p-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(o-アリルフェニル)エチレンオキシド、2-(p-アリルフェニル)エチレンオキシド、2-(o-ビニルフェニル)プロピレンオキシ

ド、2-(p-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(o-アリルフェニル)プロピレンオキシド、2-(p-アリルフェニル)プロピレンオキシド、p-グリシジルスチレン、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリル-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、アリルグリシジルエステル類やアリルグリシジルエーテル類が好ましく、アリルグリシジルエーテル類が特に好ましい。

不飽和カルボン酸化合物としては、不飽和カルボン酸またはその誘導体を使用することができる。このような不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、マレイン酸、スマール酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸(エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)を挙げることができる。さらに、上記の不飽和カルボン酸の誘導体としては、不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミド及び不飽和カルボン酸のエステル化合物などを挙げることができる。このような誘導体の具体的な例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどを挙げることができる。これらの中でも、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好ましく、さらに、マレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が特に好ましい。

これらのグラフトモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以

上を組み合わせて用いることができる。

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、上記のようなグラフトモノマーと熱可塑性ノルボルネン系重合体とを、従来公知の種々の方法を採用してグラフト変性することにより製造することができる。例えば、(1) 热可塑性ノルボルネン系重合体を溶融させ、グラフトモノマーを添加してグラフト重合させる方法、あるいは(2) 热可塑性ノルボルネン系重合体を溶媒に溶解させてからグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法などがある。さらに、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を製造する方法としては、未変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を所望のグラフト変性率になるようにグラフトモノマーを配合して変性する方法、予め高グラフト変性率のグラフト変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を調製し、この高変性率の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を未変性熱可塑性ノルボルネン系重合体で希釈して所望の変性率のグラフト変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を製造する方法などがある。本発明においては、いずれの製造方法をも採用することができる。

グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、通常ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。

ラジカル開始剤としては、例えば、有機ペルオキシド、有機ペルエステルなどが好ましく使用される。このようなラジカル開始剤の具体的な例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクロルベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*er*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(パーオキシドベンゾエート)ヘキシン-3、1, 4-ビス(*t*er*t*-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン、ラウロイルパーオキシド、*t*er*t*-ブチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*er*t*-ブ

チルパーオキシ) ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルパーエンゾエート、tert-ブチルフェニルアセテート、tert-ブチルパーオキソブチレート、tert-ブチルパー-sec-オクトエート、tert-ブチルパーピパレート、クミルパーピパレート及びtert-ブチルパージエチルアセテートを挙げることができる。

さらに、本発明においては、ラジカル開始剤としてアゾ化合物を使用することもできる。アゾ化合物の具体的な例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾイソブチレートを挙げることができる。

これらの中でも、ラジカル開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシド)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン等のジアルキルパーオキシドが好ましく用いられる。

これらのラジカル開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ラジカル開始剤の使用割合は、未変性の熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.1~2.5重量部の範囲である。

グラフト変性反応は、特に限定はなく、常法に従って行うことができる。反応温度は、通常0~400°C、好ましくは60~350°Cで、反応時間は、通常1分~24時間、好ましくは30分~10時間の範囲である。

(6) 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体

変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (G P C) により測定したポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) 、あるいは
5 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体がトルエンに溶解しない場合は、シクロヘキサンを溶媒とする G P C により測定したポリイソブレン換算の数平均分子量 (M_n) で、500～500,000、好ましくは3,000～300,000、より好ましくは5,000～250,000 の範囲である。

10 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を高濃度の溶液としたり、配合剤を多量に添加したり、補強基材に含浸させたりする用途には、数平均分子量 (M_n) は、通常、500～20,000、好ましくは3,000～20,000、より好ましくは5,000～19,500 の範囲である。

15 一方、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を層間絶縁膜などの用途に適用する場合は、数平均分子量 (M_n) は、通常、20,000 超過であり、上限は、500,000 以下、好ましくは300,000 以下、より好ましくは250,000 以下である。

20 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の数平均分子量 (M_n) が過度に小さいと、機械的強度に劣り、逆に、過度に大きいと、溶媒に溶解させたときの粘度が上昇するため、配合剤を含めた固形分濃度を高められず、加工性も低下するので、いずれも好ましくない。

変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の分子量分布は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、上記条件の G P C により測定される重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が、通常4.0 以下、好ましくは3.5 以下、より好ましく

は 2.5 以下である時に、機械的強度が特に高く好適である。 M_w/M_n は、多くの場合 2.0 以下になる。

本発明で使用される変性熱可塑性ノルボルネン系重合体のグラフト変性率は、使用目的に応じて適宜選択されるが、重合体中の総モノマー単位数を基準として、通常 10 ~ 100 モル%、好ましくは 5 15 ~ 50 モル%、より好ましくは 15 ~ 35 モル% の範囲である。変性熱可塑性ノルボルネン系重合体のグラフト変性率がこの範囲にあるときに、誘電率などの電気特性、金属やシリコンウエハなどの密着性、配合剤の均一分散性などが高度にバランスされ好適である。10 グラフト変性率が低すぎると、金属層やシリコンウエハなどの他材との密着性が低下し、ひいては、耐熱性、耐久性なども低下する。

グラフト変性率は、下式 (1) で表される。

$$\text{グラフト変性率 (モル\%)} = (X/Y) \times 100 \quad (1)$$

15 X : グラフトした不飽和化合物による重合体中の変性基の全モル数
Y : 重合体の総モノマー単位数 (= ポリマーの重量平均分子量 / モノマーの平均分子量)

20 X は、グラフトモノマーによる変性残基全モル数ということができ、 1H -NMR により測定することができる。Y は、重合体の重量平均分子量 (M_w) / モノマーの分子量に等しい。共重合の場合には、モノマーの分子量は、モノマーの平均分子量とする。

25 本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、熱可塑性ノルボルネン系重合体を幹ポリマーとし、不飽和化合物がこの幹ポリマーにグラフト結合したグラフト変性ポリマーである。グラフト部の繰り返し単位は、グラフトモノマー (不飽和化合物) の種類によって決定される。

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、(1)耐熱性や誘電率等の電気特性に充分優れること、(2)溶液濃度を充分に高められること、(3)高濃度の配合剤まで溶液中に均一分散でき、かつ、均一分散できる配合剤の種類を増やせること、及び(4)グラフト変性率が高いために、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を用いたプリプレグや積層体、層間絶縁膜、オーバーコート膜などが金属(金属箔、金属蒸着膜、金属配線など)やシリコンウエハ等の他材との密着性(剥離強度)に充分に優れることなどの特徴を有する。

10 架橋性重合体組成物

本発明の架橋性重合体組成物は、少なくとも上記変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤とを必須成分として含有することを特徴とする。

本発明の架橋性重合体組成物の架橋法は、特に制限はなく、例えば、熱、光、及び放射線などを用いて行うことができ、架橋剤の種類は、それらの手段により適宜選択される。前記変性ノルボルネン系重合体を使用すると、種々の架橋剤に対しても分散性が良好となる。本発明の架橋性重合体組成物には、架橋剤以外に、所望により、架橋助剤、難燃剤、その他の配合剤、溶媒などを配合することができる。

(1) 架橋剤

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を架橋するには、例えば、放射線を照射して架橋する方法などがあるが、通常は、架橋剤を配合して架橋させる方法が採用される。架橋剤としては、特に限定されないが、①有機過酸化物、②熱により効果を発揮する架橋剤、③光によって効果を発揮する架橋剤などが用いられる。

①有機過酸化物

有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類；*t*-ブチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類；オクタノイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；パーオキシジカーボネートなどのパーオキシエステル類；が挙げられる。これらの中でも、架橋後の樹脂の性能から、ジアルキルパーオキシドが好ましく、アルキル基の種類は、成形温度によって変えるのがよい。

有機過酸化物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機過酸化物の配合量は、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.01~25重量部、より好ましくは1~20重量部の範囲である。有機過酸化物の配合量がこの範囲にあるときに、架橋性及び架橋物の電気特性、耐薬品性、耐水性などの特性が高度にバランスされ好適である。

②熱により効果を発揮する架橋剤

熱により効果を発揮する架橋剤は、加熱によって架橋反応させうるものであれば特に限定されないが、ジアミン、トリアミンまたはそれ以上の脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミ

ンビスアジド、酸無水物、ジカルボン酸、多価フェノール、ポリアミドなどが挙げられる。具体的な例としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペنتアミン、などの脂肪族ポリアミン；ジアミノシクロヘキサン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン；1,3-(ジアミノメチル)シクロヘキサン、メンセンジアミン、イソホロンジアミンN-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ポリアミン；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類；4,4-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサン、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチル-シクロヘキサン、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、2,2'-ジアジドスチルベンなどのビスアジド；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等の酸無水物類；フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸等のジカルボン酸類；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の多価フェノール類；トリシクロデカンジオール、ジフェニルシランジオール、エチ

レンゲリコール及びその誘導体、ジエチレンギリコール及びその誘導体、トリエチレンギリコール及びその誘導体などの多価アルコール類；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、
5 メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミドなどのポリアミド類；などが挙げられる。

これらは、1種でも2種以上の混合物として使用してもよい。これらの中でも、架橋物の耐熱性、機械強度、密着性、誘電特性（低誘電率、低誘電正接）に優れるなどの理由により、芳香族ポリアミン類、酸無水物類、多価フェノール類、多価アルコール類が好ましく、中でも4,4-ジアミノジフェニルメタン（芳香族ポリアミン類）、多価フェノール類などが特に好ましい。

前記架橋剤の配合量は、特に制限はないものの、架橋反応を効率良く行い、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.01～25重量部、より好ましくは1～20重量部の範囲である。架橋剤の量が少なすぎると架橋が起こりにくく、充分な耐熱性、耐溶剤を得ることができず、多すぎると架橋した樹脂の吸水性、誘電特性などの特性が低下するため好ましくない。よって、配合量が上記範囲にある時に、これらの特性が高度にバランスされて好適である。

また、必要に応じて架橋促進剤（硬化促進剤）を配合して、架橋反応の効率を高めることも可能である。

25 硬化促進剤としては、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、イミダゾール類等のアミン

類などが挙げられ、架橋速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的で添加される。硬化促進剤の配合量は、特に制限はないものの、熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常、0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部の範囲で使用される。効果促進剤の配合量がこの範囲にあるときに、架橋密度と、誘電特性、吸水率などが高度にバランスされて好適である。なかでもイミダゾール類が誘電特性に優れて好適である。

③光によって効果を発揮する架橋剤

光により効果を発揮する架橋剤（硬化剤）は、g線、h線、i線等の紫外線、遠紫外線、x線、電子線等の活性光線の照射により、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と反応し、架橋化合物を生成する光反応性物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、芳香族ビスアジド化合物、光アミン発生剤、光酸発生剤などが挙げられる。

芳香族ビスアジド化合物の具体例としては、4, 4' -ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4' -アジドベンザル)シクロヘキサン、2, 6-ビス(4' -アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサン、4, 4' -ジアジドジフェニルスルフォン、4, 4' -ジアジドベンゾフェノン、4, 4' -ジアジドジフェニル、2, 7-ジアジドフルオレン、4, 4' -ジアジドフェニルメタン等が代表例として挙げられる。これらは、1種類でも2種類以上組み合わせても使用できる。

光アミン発生剤の具体例としては、芳香族アミンあるいは脂肪族アミンのo-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメー

ト体等が挙げられる。より具体的には、アニリン、シクロヘキシルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラアミン、1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどのオニトロベンジロキシカルボニルカーバメート体が挙げられる。これらは、1種類でも2種類以上組み合わせても使用できる。

光酸発生剤とは、活性光線の照射によって、ブレンステッド酸あるいはルイス酸を生成する物質であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンシアジド化合物、 α , α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等が挙げられる。これらの活性光線の照射により解裂して酸を生成可能な化合物は、単独でも2種類以上混合して用いても良い。

その他の光架橋剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系化合物；ベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ジベンジル、ベンジルメチルケタール等のベンジル系化合物；2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2, 2-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物；2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン

等のチオキサントン系化合物；2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、ナフトキノン等のアントラキノン系化合物；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン系化合物；オクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸マンガン、ナフテン酸マンガン等の有機酸金属塩；等を挙げることができる。

これらの光反応性化合物の配合量は、特に制限はないが、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体との反応を効率良く行い、かつ、得られる架橋樹脂の物性を損なわすこと及び経済性などの面から、該重合体100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.01～25重量部、より好ましくは1～20重量部の範囲である。光反応性物質の添加量が少なすぎると架橋が起こりにくく、充分な耐熱性、耐溶剤性を得ることができず、多すぎると架橋した樹脂の吸水性、誘電特性などの特性が低下するため好ましくない。よって配合量が上記範囲にある時に、これらの特性が高度にバランスされて好適である。

(2) 架橋助剤

本発明においては、架橋助剤を使用することにより、架橋性及び配合剤の分散性をさらに高めることができるので好適である。

本発明で使用する架橋助剤は、特に限定されるものではないが、特開昭62-34924号公報等に開示されている公知のものでよく、例えば、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系架橋助剤；N,N-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系架橋助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレー

ト等のアリル系架橋助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系架橋助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系架橋助剤；等が例示される。これらの中でも、
5 アリル系架橋助剤、メタクリレート系架橋助剤が、均一に分散させやすく好ましい。

架橋助剤の添加量は、架橋剤の種類により適宜選択されるが、架橋剤 1 重量部に対して、通常 0.1 ~ 1.0 重量部、好ましくは 0.2 ~ 5 重量部である。架橋助剤の添加量は、少なすぎると架橋が起こりにくく、逆に、添加量が多すぎると、架橋した樹脂の電気特性、
10 耐水性、耐湿性等が低下するおそれがある。

(3) 難燃剤

難燃剤は、必須成分ではないが、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体組成物を電子部品用に使用するには、添加するのが好ましい。
15 難燃剤としては、特に制約はないが、架橋剤（硬化剤）によって分解、変性、変質しないものが好ましい。

ハロゲン系難燃剤としては、塩素系及び臭素系の種々の難燃剤が使用可能であるが、難燃化効果、成形時の耐熱性、樹脂への分散性、樹脂の物性への影響等の面から、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイド、ペンタブロモシクロヘキサン、テトラブロモビスフェノール A、及びその誘導体〔例えば、テトラブロモビスフェノール A-ビス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノール A-ビス（2,3-ジブロモプロピルエーテル）、テトラブロモビスフェノール A-ビス（ブロ

モエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)等]、テトラブロモビスフェノールS、及びその誘導体[例えば、テトラブロモビスフェノールS-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールS-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)等]、テトラブロモ無水フタル酸、及びその誘導体[例えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド等]、エチレンビス(5,6-ジブロモノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド)、トリス-(2,3-ジブロモプロピル-1)-イソシアヌレート、ヘキサクロロシクロペンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリブロモフェニルグリシジルエーテル、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンビストリブロモフェニルエーテル、エチレンビスベンタブロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキサイド、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネット、ポリベンタブロモベンジルアクリレート、オクタブロモナフタレン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェニル)フマルアミド、N-メチルヘキサブロモジフェニルアミン等を使用するのが好ましい。

これらの難燃剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。難燃剤の添加量は、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常3~150重量部、好ましくは10~140重量部、特に好ましくは15~120重量部である。

難燃剤の難燃化効果をより有効に發揮させるための難燃助剤として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、三塩化アンチモン等のアンチモン系難燃助剤を用いる

ことができる。これらの難燃助剤は、難燃剤 100 重量部に対して、通常 1 ~ 30 重量部、好ましくは 2 ~ 20 重量部の割合で使用する。

(4) 充填剤

本発明における架橋性重合体組成物は、特に機械強度（強靭性）の向上と線膨張係数の低減を目的とし、充填剤を配合してもよい。充填剤としては、無機または有機充填剤を挙げることができる。

無機充填剤としては、特に限定はないが、例えば、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質ないし微粉化カルシウム、特殊カルシウム系充填剤）、クレー（ケイ酸アルミニウム；霞石閃長石微粉末、焼成クレー、シラン改質クレー）タルク、シリカ、アルミナ、ケイ藻土、ケイ砂、軽石粉、軽石バルーン、スレート粉、雲母粉、アスペスト（石綿）、アルミナコロイド（アルミナゾル）、アルミナ・ホワイト、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、リトポン、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、グラファイト（黒鉛）、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、発泡ガラスビーズ、フライアッシュ球、火山ガラス中空体、合成無機中空体、単結晶チタン酸カリ、カーボン繊維、炭素中空球、無煙炭粉末、人造水晶石（クリオライト）、酸化チタン、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、チタン酸カリウム、亜硫酸カルシウム、マイカ、アスペスト、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維などが挙げられる。

有機充填剤としては、例えば、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、フッ素繊維、エボナイト粉末、熱硬化性樹脂中空球、サラン中空球、セラック、木粉、コルク粉末、ポリビニルアルコール繊維、セルロースパウダ、木材

パルプ、などが挙げられる。

(5) その他の配合剤

本発明の架橋性重合体組成物には、必要に応じて、耐熱安定剤、耐候安定剤、レベリング剤、帶電防止剤、スリップ剤、アンチプロテッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどのその他の配合剤を適量添加することができる。

具体的には、例えば、テトラキス [メチレン-3 (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、2, 2'-オキザミドビス [エチル-3 (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのフェノール系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト等のリン系安定剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル；合成ハイドロタルサイト；アミン系の帶電防止剤；フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコーン系レベリング剤など塗料用レベリング剤；シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等のカップリング剤；可塑剤；顔料や染料などの着色剤；などを挙げることができる。

これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて配合することができる。配合割合は、それぞれの機能や使用目的に応じて適宜定めることができる。

機械的特性や柔軟性を調節する目的で、ポリカーボネート、ポリ5
スチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリ
エステル、ポリアミド、ポリアリーレート、ポリサルホン等の異種
の熱可塑性樹脂；エラストマー、ゴム質重合体等を配合することができる。

(6) 溶媒

10 本発明では、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を溶媒に溶解させて、プリプレグ用の含浸用溶液を調製したり、溶液流延法によりシート（フィルム）を製造したり、塗布法により皮膜を形成したりすることができる。

溶媒を用いて変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を溶解させる場合には、溶媒として、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；クロロベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；などを挙げることができる。

20 溶媒は、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、及び必要に応じて配合する各成分を均一に溶解ないしは分散するに足りる量比で用いる。

成形体、プリプレグ、積層体、層間絶縁膜など

本発明の架橋性重合体組成物は、所望の形状に成形した後、架橋させて架橋性成形物とすることができます。架橋性重合体組成物を成形する方法は、成形途中での架橋により成形性の悪化が起こらない

ように、溶媒に溶解して成形するか、架橋しない温度または架橋速度が充分に遅い速度で溶融して成形する。具体的には、溶媒に溶解したノルボルネン系重合体組成物を流延して溶媒を除去して、シート状に成形するか、基材に含浸させて成形する。

5 また、本発明の架橋性重合体組成物は、各種成形法により、各種成形部品に成形することができる。この場合の成形法としては、①熱可塑性樹脂の状態で、射出成形、プレス形成、圧縮成形法などによって成形物に加工する方法、②有機溶媒に溶解させた溶液を、溶媒を除去しながらポッティング法、中型成形法などによって成形物にし、硬化させる方法、③トランスファー成形などにより、熱硬化型の成形物とする方法などが挙げられる。

さらに、本発明の架橋性重合体組成物は、塗布法により、皮膜を形成することができる。

(1) プリプレグ

15 架橋成形体の具体例のひとつであるプリプレグは、トルエン、シクロヘキサン、キシレン等の溶媒中に、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、架橋剤、及び各種配合剤を均一に溶解ないしは分散させ、次いで、補強基材を含浸させた後、乾燥させ溶媒を除去して製造される。一般に、プリプレグは、50～500 μm程度の厚さになるようにすることが好ましい。

溶媒の使用量は、固体分濃度が通常1～90重量%、好ましくは5～85重量%、より好ましくは10～80重量%になるように調整される。

25 補強基材としては、例えば、紙基材（リンター紙、クラフト紙など）、ガラス基材（ガラスクロス、ガラスマット、ガラスペーパークオーツファイバーなど）及び合成樹脂繊維基材（ポリエステル繊

維、アラミド繊維など)を用いることができる。これらの補強基材は、シランカップリング剤などの処理剤で表面処理されていてもよい。これらの補強基材は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

5 補強基材に対する変性熱可塑性ノルボルネン系重合体組成物の量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、補強基材に対して、通常1~90重量%、好ましくは10~60重量%の範囲である。

(2) シート

シートを製造する方法は、特に限定されないが、一般には、キャスティング法が用いられる。例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の溶媒中に、本発明の架橋性重合体組成物を固形分濃度5~50重量%程度になるように溶解、分散させ、平滑面上に流延または塗布し、乾燥等により溶剤を除去し、平滑面から剥離してシートを得る。乾燥により溶媒を除去する場合は、急速な乾燥により発泡することのない方法を選択することが好ましく、例えば、低温である程度溶媒を揮発させた後、温度を上げて溶媒を充分に揮発させるようにすればよい。

20 平滑面としては、鏡面処理した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等を用いることができる。樹脂製のキャリアフィルムを用いる場合、キャリアフィルムの素材の耐溶剤性、耐熱性に注意して、用いる溶媒や乾燥条件を決める。

25 キャスティング法により得られるシートは、一般に、10 μm ~1 mm程度の厚みを有する。これらのシートは、架橋することにより、層間絶縁膜、防湿層形質用フィルム等として用いることができる。また、次に記載する積層体の製造に用いることもできる。

(3) 積層体

積層体は、前述のプリプレグ及び／または未架橋のシートを複数枚積み重ね、加熱圧縮成形して架橋・熱融着させることにより、必要な厚さにしたものである。積層板を回路基板として用いる場合には、例えば、金属箔等からなる配線用導電層を積層したり、表面の5 エッティング処理等により回路を形成する。配線用導電層は、完成品である積層板の外部表面に積層するのみでなく、目的によっては、積層板の内部に積層されていてもよい。エッティング処理等の二次加工時の反り防止のためには、上下対象に組み合わせて積層することが好ましい。例えば、重ねたプリプレグ及び／またはシートの表面10 を、用いた変性熱可塑性ノルボルネン系重合体に応じた熱融着温度以上、通常150～300°C程度に加熱し、30～80 kgf/cm²程度に加圧して、各層の間に架橋・熱融着させて積層板を得る。

これらの絶縁層または基材に金属を適用する他の方法は、蒸着、電気メッキ、スパッター、イオンメッキ、噴霧、及びレヤーリング15 である。一般に使用される金属としては、銅、ニッケル、錫、銀、金、アルミニウム、白金、チタン、亜鉛及びクロムなどが挙げられる。配線基板においては、銅が最も頻繁に使用されている。

(4) 架橋

本発明においては、成形物を単独で、または積層して、架橋させて架橋成形物を得る。架橋する方法は、常法に従って行えばよく、放射線照射する方法、有機過酸化物が配合された場合は一定温度以上に加熱する方法、光架橋剤が配合された場合は紫外線等の光を照射する方法などが挙げられ、これらの中でも、有機過酸化物を配合し加熱して架橋する方法が容易に行えるので好適である。

25 架橋反応を生じさせる温度は、主として有機過酸化物と架橋助剤の組み合せによって決められるが、通常、80～350°C、好まし

くは120℃～300℃、より好ましくは150～250℃の温度に加熱することにより架橋する。また、架橋時間は、有機過酸化物の半減期の4倍程度にするのが好ましく、通常、5～120分間、好ましくは10～90分間、さらに好ましくは20～60分間である。架橋剤として熱により効果を発揮する架橋剤（硬化剤）を用いた場合は、加熱により架橋させる。架橋剤として光架橋剤を用いた場合には、光照射により架橋させることができる。架橋性成形体を積層して架橋する場合、各層の間で熱融着・架橋が起こり、一体の架橋成形物が得られる。

10 (5) 架橋成形物

本発明の架橋成形物としては、積層板、回路基板、層間絶縁膜、防湿層成形用フィルム等が例示される。本発明の架橋成形体は、通常、吸水率が0.03%以下、1MHzでの誘電率及び誘電正接がそれぞれ2.0～4.0と0.005～0.0005であり、従来の熱硬化性樹脂製成形体に比べて、耐湿性や電気特性などに優れている。本発明の架橋成形体の耐熱性は、従来の熱硬化性樹脂製成形品と同等であり、銅箔を積層した積層板に260℃のハンダを30秒間接触させても、あるいは300℃のハンダを1分間接触させても、銅箔などの金属層の剥離やフクレの発生等の異常は認められない。さらに、本発明の架橋成形体は、銅箔との剥離強度が、通常、1.4～2.7kg/cm²程度と優れており、従来の熱可塑性ノルボルネン系樹脂に比べてはるかに改善されている。これらのことから、本発明の架橋成形体である積層板は、回路基板として好ましいものである。

25 本発明の架橋性重合体組成物を熱可塑性樹脂として成形した成形物の場合には、コネクター、リレー、コンデンサなどの電子部品；

トランジスターや I C 、 L S I など半導体素子の射出成形封止部品などの電子部品に、光学レンズ鏡筒、ポリゴンミラー、 F θ ミラーなどの部品として有効である。

本発明の架橋性重合体組成物を有機溶媒に溶解させた状態で使用する場合は、半導体素子などのポッティング、中型用封止材料などの用途に有効である。

本発明の架橋性重合体組成物をトランスファー成形材料として使用する場合は、半導体素子のパッケージ（封止）材料などとして有効である。

本発明の架橋性重合体組成物は、フィルムや膜の形態として使用することができる。フィルムとして使用する場合は、①架橋性重合体組成物を有機溶媒に溶解させた状態のものを、予めキャスト法などによりフィルムに形成して使用する場合、②溶液をコートした後に溶媒を除去してオーバーコート膜として使用する場合などがある。具体的には、例えば、積層板の絶縁シート、層間絶縁膜、半導体素子の液状封止材料、オーバーコート材料などとして有用である。

<実施例>

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

なお、物性の測定法は、次のとおりである。

(1) ガラス移転温度は、示差走査熱量法 (D S C 法) により測定した。

(2) 分子量は、特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (G P C) によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 主鎖及び側鎖の水素添加率は、¹H - N M R により測定した。

(4) 不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物の変性残基全モル数は、¹H-NMRにより測定し、グラフト変性率を前記式に従って算出した。

(5) 難燃性は、米国UL-94試験規格に従って測定した。

5 (6) 誘電率及び誘電正接は、JIS K 6911に従って、1MHzで測定した。

(7) 銅箔引き剥し強度は、樹脂積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を取り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、引張試験機にて、面に対して垂直な方向に50mm/分の早さで連続的に銅箔を引き剥し、そのときの応力の最低値を示した。

10 (8) 密着性は、JIS K 5400に従って、ゴバン目剥離強度試験を行い評価した。

(9) 耐久性は、90°C、95%相対湿度の条件で1000時間放置し、フクレ等の外観の異常及び銅の腐食や変色等を観察した。

15 (10) 耐熱性は、300°Cのハンダを1分間接触させた後、外観を観察し、下記の基準で判断した。

良好：剥離やフクレがないもの、

不良：剥離またはフクレが見られるもの。

[実施例1]

20 窒素で置換した1リットルのフラスコに、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3 - ドデセン (すなわち、6-エチル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン；以下、ETDと略す) 5g、トルエン120gを加え、重合触媒として、トリイソブチルアルミニウム0.287mmolとイソブチルアルコール0.287mmol、分子量調整剤として1-ヘキセン3.83mmolを添加した。こ

こに、六塩化タンゲステン 0.057 mmol を添加し、 40°C で5分間攪拌した。その後、ETD 4.5 g と、六塩化タンゲステン 0.086 mmol を約30分間で連続的に系内に滴下し、滴下終了後、さらに30分間攪拌して重合を終了した。

5 この重合反応液を1リットルのオートクレーブに移し、トルエン 160 g を加え、さらに、ニッケルアセチルアセトナート 0.5 g とトリイソブチルアルミニウムの30重量%トルエン溶液 5.15 g を混合したものを加え、反応器内を水素置換した後、攪拌しながら 80°C に昇温した。温度が安定した所で水素圧力を 30 kg/cm^2
10 に昇圧し反応過程で消費される水素を補充しながら3時間反応させた。次いで、 4.2 g の水と、活性アルミナ（表面積 $320\text{ cm}^2/\text{g}$ 、細孔容量 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、水澤化学製、ネオビードD粉末）を 2.5 g を加え、 80°C にて1時間攪拌した後、
15 固形分をろ過して除去した水素添加反応液を、3リットルのイソブロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を 100°C 、 1 Torr 以下で48時間乾燥させた。

得られたポリマー50重量部に対して、アリルグリシジルエーテル30重量部、ジクミルパーオキシド3.0重量部、tert-ブチルベンゼン120重量部を混合し、オートクレーブ中にて 150°C 、3時間反応を行った後、反応液を上記と同様にして凝固、乾燥し、エポキシ変性ポリマー（A）を得た。合成結果を表1に示した。

[実施例2]

1-ヘキセン 3.83 mmol を 5.75 mmol にかえたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ変性ポリマー（B）を得た。
25 合成結果を表1に示した。

[実施例3]

アリルグリシジルエーテルを無水マレイン酸にかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (C) を得た。合成結果を表 1 に示した。

[実施例 4]

5 1-ヘキセン 3. 83 mmol を 5. 75 mmol に、アリルグリシジルエーテルを無水マレイン酸に、それぞれかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (D) を得た。合成結果を表 1 に示した。

[実施例 5]

10 ETD をトリシクロ [4. 3. 2. 1^{2,5}] -3, 7-デカジエン (すなわち、ジシクロペニタジエン；以下、DCP と略す) に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を 100 重量部に、ジクミルパーオキシド 3. 0 重量部を 10 重量部に、それぞれかえたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (E) を得た。合成結果を表 1 に示した。

[実施例 6]

15 1-ヘキセン 3. 83 mmol を 5. 75 mmol に、ETD を DCP に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を 100 重量部に、ジクミルパーオキシド 3. 0 重量部を 10 重量部に、それぞれかえたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (F) を得た。合成結果を表 1 に示した。

[実施例 7]

20 ETD を DCP に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を無水マレイン酸 100 重量部に、ジクミルパーオキシド 3. 0 重量部を 10 重量部に、それぞれかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (G) を得た。合成結果を表 1 に示し

た。

[実施例 8]

1 - ヘキセン 3.83 mmol を 5.75 mmol に、 ETD を
DCP に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を無水マレイン酸
5 100 重量部に、ジクミルパーオキシド 3.0 重量部を 10 重量部
に、それぞれかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして無水マレイ
ン酸変性ポリマー (H) を得た。合成結果を表 1 に示した。

[実施例 9]

ETD を 1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフ
10 ルオレン (以下、 MTF と略す) に、アリルグリシジルエーテル 30
重量部を 50 重量部にかえたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエ
ボキシ変性ポリマー (I) を得た。合成結果を表 1 に示した。

[実施例 10]

1 - ヘキセン 3.83 mmol を 5.75 mmol に、 ETD を
15 MTF に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を 50 重量部にか
えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエボキシ変性ポリマー (J)
を得た。合成結果を表 1 に示した。

[実施例 11]

ETD を MTF に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を無水
20 マレイン酸 50 重量部にかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして
無水マレイン酸変性ポリマー (K) を得た。合成結果を表 1 に示し
た。

[実施例 12]

1 - ヘキセン 3.83 mmol を 5.75 mmol に、 ETD を
25 MTF に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を無水マレイン酸
50 重量部にかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして無水マレイ

ン酸溶性ポリマー (L) を得た。合成結果を表 1 に示した。

表 1

実 施 例	ポリマー 組成 (Wt%)	重合 方式	主鎖 水添率 (%)	核 水添率 (%)	Tg (℃)	水添後分子量		変性基	変性率 (%)	Tg (℃)	変性後分子量		コード No.
						Mn × 10 ⁴	Mw × 10 ⁴				Mn × 10 ⁴	Mw × 10 ⁴	
1	ETD(100)	開環	≥ 99	—	138	1.85	3.16	144	17	164	1.75	2.99	A
2	ETD(100)	開環	≥ 99	—	132	0.81	1.34	144	24	164	0.70	1.28	B
3	ETD(100)	開環	≥ 99	—	138	1.85	3.16	144/7酸	16	159	1.91	3.22	C
4	ETD(100)	開環	≥ 99	—	132	0.81	1.34	144/7酸	23	161	0.98	1.69	D
5	DCP(100)	開環	≥ 99	—	94	1.66	2.81	144	19	122	1.51	2.66	E
6	DCP(100)	開環	≥ 99	—	87	0.69	1.24	144	30	132	0.50	0.91	F
7	DCP(100)	開環	≥ 99	—	94	1.66	2.81	144/7酸	19	119	1.80	3.03	G
8	DCP(100)	開環	≥ 99	—	87	0.69	1.24	144/7酸	28	126	0.96	1.51	H
9	MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	135	1.75	2.91	144	21	161	1.32	2.18	I
10	MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	128	0.79	1.43	144	28	163	0.55	0.95	J
11	MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	135	1.75	2.91	144/7酸	19	154	1.68	2.79	K
12	MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	128	0.79	1.43	144/7酸	23	154	0.85	1.54	L

[比較例 1]

実施例 1 と同様にして未変性の水素添加物を合成し、ポリマー (M) とした。合成結果を表 2 に示した。

[比較例 2]

5 アリルグリシジルエーテル 30 重量部を 3 重量部にかえたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (N) を得た。合成結果を表 2 に示した。

[比較例 3]

10 アリルグリシジルエーテル 30 重量部を無水マレイン酸 3 重量部にかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (O) を得た。合成結果を表 2 に示した。

[比較例 4]

実施例 5 と同様にして未変性の水素添加物を合成し、ポリマー (P) とした。合成結果を表 2 に示した。

15 [比較例 5]

アリルグリシジルエーテル 100 重量部を 15 重量部に、ジクミルパーオキシド 10 重量部を 1.0 重量部に、それぞれかえたこと以外は、実施例 5 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (Q) を得た。合成結果を表 2 に示した。

20 [比較例 6]

無水マレイン酸 100 重量部を 15 重量部に、ジクミルパーオキシド 10 重量部を 1.0 重量部に、それぞれかえたこと以外は、実施例 7 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (R) を得た。合成結果を表 2 に示した。

25 [比較例 7]

実施例 9 と同様にして未変性の水素添加物を合成し、ポリマー (S)

とした。合成結果を表2に示した。

[比較例 8]

アリルグリシジルエーテル50重量部を10重量部に、ジクミルパーオキシド3.0重量部を1.0重量部に、それぞれかえたこと
5 以外は、実施例9と同様にしてエポキシ変性ポリマー（T）を得た。
合成結果を表2に示した。

[比較例 9]

無水マレイン酸50重量部を10重量部に、ジクミルパーオキシド3.0重量部を1.0重量部に、それぞれかえたこと以外は、実
10 施例11と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー（U）を得た。
合成結果を表2に示した。

[比較例 10]

1-ヘキセン3.83mmolを2.30mmolにかえたこと
以外は、実施例1と同様にして未変性の水素添加物を合成し、ポリ
15 マー（V）とした。合成結果を表2に示した。

表 2

ポリマー 組成 (M%)	重合 方式	主鎖 水添率 (%)	核 水添率 (%)	T _g (℃)	水添後分子量		変性基	変性率 (%)	T _g (℃)	変性後分子量		コ-ド No.
					Mn × 10 ⁴	Mw × 10 ⁴				Mn × 10 ⁴	Mw × 10 ⁴	
比 較 例	1 ETD(100)	開環	≥ 99	-	138	1.85	3.16	-	-	-	-	M
	2 ETD(100)	開環	≥ 99	-	138	1.85	3.16	エチル	5	150	1.80	3.10 N
	3 ETD(100)	開環	≥ 99	-	138	1.85	3.16	マレイン酸	6	151	1.81	3.15 O
	4 DCP(100)	開環	≥ 99	-	94	1.66	2.81	-	-	-	-	P
	5 DCP(100)	開環	≥ 99	-	94	1.66	2.81	エチル	7	115	1.58	2.77 Q
例 題	6 DCP(100)	開環	≥ 99	-	94	1.66	2.81	マレイン酸	7	109	1.70	2.98 R
	7 MTF(100)	開環	≥ 99 ≈ 0	135	1.75	2.91	-	-	-	-	-	S
	8 MTF(100)	開環	≥ 99 ≈ 0	135	1.75	2.91	144	5	145	1.60	2.71	T
	9 MTF(100)	開環	≥ 99 ≈ 0	135	1.75	2.91	マレイン酸	4	143	1.70	2.85	U
	10 ETD(100)	開環	≥ 99	-	140	2.85	5.78	-	-	-	-	V

[実施例 13～24]

実施例 1～12 で得た各々の変性ポリマーと、各種成分を表 3 に示した組成で配合し、各々固形分の濃度が 50～60 重量%になるように、トルエンに溶解してワニスとした。これらの溶液を 30 分間静置した後の溶液の均一性を目視で評価し、以下の基準で評価した。

溶液の均一性

○：完全に均一である、

×：相分離している。

これらの溶液に、幅 10 cm、長さ 10 cm、厚さ約 0.5 mm の E ガラスクロスを 10 秒間浸漬させた後にゆっくりと引き上げ、1 分間放置した。得られた樹脂含浸ガラスクロスの固形分のみを再度トルエンに溶解し、大量の酢酸イソプロピルに注ぎ込み、変性重合体分を凝固、ろ別して回収した。一方、ろ別した液体を大量のメタノールに注ぎ込み、上記と同様にして難燃剤分を回収した。

これらを 70°C × 1 Torr で 48 時間乾燥させ、各々の重量を測定した。このときの 2 成分の重量比と、ワニス状態での 2 成分の重量比の差異に基づいて、含浸の均一性を以下の基準で評価した。

含浸の均一性

◎：重量比の差が 2% 未満、

○：重量比の差が 2% 以上 5% 未満、

△：重量比の差が 5% 以上 10% 未満、

×：重量比の差が 10% 以上。

さらに、前記各溶液に E ガラスクロスを浸漬して含浸を行い、その後エアーオーブン中で乾燥させ、硬化性複合材料（プリプレグ）を作製した。プリプレグ中の基材の重量は、プリプレグの重量に対

して40%とした。成形後の厚みが0.8mmになるように上記のプリプレグを必要に応じて複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ3.5 μ mの銅箔を置いて、熱プレス成形機により成形硬化させて樹脂積層体を得た。

5 このようにして得た樹脂積層体の諸物性を測定したところ、いずれの樹脂積層体も良好な誘電率、銅箔引き剥がし強さを示し、難燃性がV-0であった。

10

15

20

25

5

10

15

20

25

表 3

	ポリマー ¹ (部)	過酸化物 (部)	架橋助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	固形分 濃度 (%)	均一性		誘電率 ϵ	銅箔剥離強さ (kg/cm ²)
							溶液	含浸		
13	A(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	3.05	2.0
14	B(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	60	○	○	3.10	2.3
15	C(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	3.00	1.9
16	D(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	60	○	○	3.05	2.1
17	E(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	3.00	2.0
18	F(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	60	○	○	3.15	2.6
19	G(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	3.00	2.1
20	H(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	60	○	○	3.10	2.5
21	I(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	3.05	2.1
22	J(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	60	○	○	3.05	2.3
23	K(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	3.00	1.8
24	L(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	60	○	○	3.05	2.2

(脚注)

過酸化物 : a = 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3

架橋助剤 : TAIC = トリアリルイソシアヌレート

難燃剤： b = 旭チバ社製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(A E R 8 0 1 0 ; B r 含有量 = 5 重量%)

硬化剤：イミダゾール = 2-エチル-4-メチルイミダゾール

表3より、本発明例（実施例13～24）は、固体分濃度を50
5 ～60重量%としても、架橋剤、架橋助剤、難燃剤、硬化剤などの
配合剤を均一に分散させることができ、しかも、得られた成形体は、
誘電率に優れ、かつ、銅箔との引剥強度にも優れていることがわか
る。

[比較例11～20]

10 実施例1～12で得られた各変性ポリマーの代わりに比較例1～
10で得られた各変性または未変性のポリマーを用いたこと以外は、
実施例13～24と同様に行った。結果を表4に示した。

5

10

15

20

表 4

	ポリマー (部)	過酸化物 (部)	架橋助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	固形分 濃度 (%)	均一性		誘電率 ϵ	銅箔引 剥強さ (kg/cm ²)
							溶液	含浸		
11	M(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.90	0.6
12	N(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.95	1.0
13	O(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.95	1.0
比	P(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.90	0.6
較	Q(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.95	1.0
較	R(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.95	1.0
例	S(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.90	0.6
例	T(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.95	1.0
例	U(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	○	○	2.95	1.0
20	V(60)	a(1)	TAIC(5)	b(40)	イミダゾール(1)	50	×	×	2.90	0.6

表 4 の結果から、未変性ポリマー及び変性率が小さな変性ポリマーは、銅箔との引剥強度が不充分であることがわかる。

25 [実施例 25]

1-ヘキセン 3.83 mmol を 1.86 mmol にかえたこと

以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (a) を得た。
合成結果を表 5 に示した。

[実施例 2 6]

アリルグリシジルエーテル 30 重量部を無水マレイン酸 30 重量
5 部にかえたこと以外は、実施例 2 5 と同様にして無水マレイン酸変
性ポリマー (b) を得た。合成結果を表 5 に示した。

[実施例 2 7]

ETD を DCP に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を 100
重量部に、ジクミルパーオキシド 3.0 重量部を 10 重量部に、そ
れぞれかえたこと以外は、実施例 2 5 と同様にしてエポキシ変性ポ
リマー (c) を得た。合成結果を表 5 に示した。

[実施例 2 8]

アリルグリシジルエーテルを無水マレイン酸にかえたこと以外は、
実施例 2 7 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (d) を得た。
15 合成結果を表 5 に示した。

[実施例 2 9]

ETD を MTF に、アリルグリシジルエーテル 30 重量部を 50
重量部にかえたこと以外は、実施例 2 5 と同様にしてエポキシ変性
ポリマー (e) を得た。合成結果を表 5 に示した。

20 [実施例 3 0]

アリルグリシジルエーテルを無水マレイン酸にかえたこと以外は、
実施例 2 9 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (f) を得た。
合成結果を表 5 に示した。

[比較例 2 1]

25 実施例 2 5 と同様にして未変性の水素添加物を合成し、ポリマー
(g) とした。合成結果を表 5 に示した。

[比較例 2 2]

アリルグリシジルエーテル 30 重量部を 3.0 重量部にかえたこと以外は、実施例 25 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (h) を得た。合成結果を表 5 に示した。

5 [比較例 2 3]

無水マレイン酸 30 重量部を 3.0 重量部にかえたこと以外は、実施例 26 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (i) を得た。合成結果を表 5 に示した。

[比較例 2 4]

10 実施例 27 と同様にして未変性の水素添加物を合成し、ポリマー (j) とした。合成結果を表 5 に示した。

[比較例 2 5]

15 アリルグリシジルエーテル 100 重量部を 15 重量部にかえたこと以外は、実施例 27 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (k) を得た。合成結果を表 5 に示した。

[比較例 2 6]

無水マレイン酸 100 重量部を 15 重量部にかえたこと以外は、実施例 28 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (l) を得た。合成結果を表 5 に示した。

20 [比較例 2 7]

実施例 29 と同様にして未変性の水素添加物を合成し、ポリマー (m) とした。合成結果を表 5 に示した。

[比較例 2 8]

25 アリルグリシジルエーテル 50 重量部を 10 重量部にかえたこと以外は、実施例 29 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (n) を得た。合成結果を表 5 に示した。

[比較例 29]

無水マレイン酸 50 重量部を 10 重量部にえたこと以外は、実施例 30 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (o) を得た。合成結果を表 5 に示した。

5

10

15

20

25

表 5

	ポリマー 組成 (wt%)	重合 方式	主鎖 水添率 (%)	核 水添率 (%)	T _g (°C)	水添後分子量		変性率 (%)	T _g (°C)	変性後分子量		コ-ド No.	
						M _n × 10 ⁴	M _w × 10 ⁴			M _n × 10 ⁴	M _w × 10 ⁴		
実 施 例	25 ETD(100)	開環	≥ 99	—	140	2.45	4.54	1.54	17	164	2.40	4.41	a
	26 ETD(100)	開環	≥ 99	—	140	2.45	4.54	1.54	26	161	2.60	4.68	b
	27 DCP(100)	開環	≥ 99	—	95	2.11	4.45	1.54	15	122	2.06	4.31	c
	28 DCP(100)	開環	≥ 99	—	95	2.11	4.45	1.54	16	119	2.24	4.60	d
	29 MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	135	2.20	4.43	1.54	21	161	2.08	4.30	e
	30 MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	135	2.20	4.43	1.54	19	154	2.28	4.61	f
	21 ETD(100)	開環	≥ 99	—	140	2.45	4.54	—	—	—	—	—	g
	22 ETD(100)	開環	≥ 99	—	140	2.45	4.54	1.54	5	151	2.40	4.46	h
	23 ETD(100)	開環	≥ 99	—	140	2.45	4.54	1.54	5	144	2.51	4.57	i
	24 DCP(100)	開環	≥ 99	—	95	2.11	4.45	—	—	—	—	—	j
	25 DCP(100)	開環	≥ 99	—	95	2.11	4.45	1.54	6	115	2.08	4.37	k
	26 DCP(100)	開環	≥ 99	—	95	2.11	4.45	1.54	7	109	2.15	4.50	l
	27 MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	135	2.20	4.43	—	—	—	—	—	m
	28 MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	135	2.20	4.43	1.54	4	145	2.16	4.35	n
	29 MTF(100)	開環	≥ 99	≒ 0	135	2.20	4.43	1.54	5	142	2.21	4.47	o

[実施例 3 1 ~ 3 6]

実施例 2 5 ~ 3 0 で得た各変性ポリマー 3 0 重量部と、 4, 4' - ビスアジドベンザル (4-メチル) シクロヘキサン 1, 2 重量部をキシレン 1 0 0 重量部中に溶解させた。各溶液は、沈殿を生じることなく、均一な溶液となった。

次に、この均一溶液を、 4 0 0 0 オングストローム厚の SiO_2 膜上にアルミニウム配線を形成したシリコンウェハ上にスピンドル法にて塗布し、 9 0 $^{\circ}\text{C}$ にて 6 0 秒間プリベークして、アルミニウム配線上に厚さ 3. 3 μm の塗膜を形成した。このようにして得られた各サンプルを窒素下にて 2 5 0 $^{\circ}\text{C}$ 、 3 時間キュアーを行い、膜厚 3 μm のオーバーコート膜を形成し、誘電率、密着性、ハンダ耐熱性、耐久性 (耐熱性及び耐湿性) を評価した。その結果を表 6 に示した。

[比較例 3 0 ~ 3 8]

実施例 2 5 ~ 3 0 で得た各変性ポリマーにかえて、比較例 2 1 ~ 2 9 で得た各変性または未変性ポリマーを用いたこと以外は、実施例 3 1 ~ 3 6 と同様に行った。結果を表 6 に示した。

表 6

		ハンダ耐熱性	アルミニウム配線付シリコンウエハとの密着性	耐久試験後の金属層変化	誘電正接	誘電率(1MHz)	コードNo.	
5	実施例	31	良好	100/100	変化なし	0.0009	2.3	a
		32	良好	100/100	変化なし	0.0009	2.3	b
		33	良好	100/100	変化なし	0.0007	2.2	c
		34	良好	100/100	変化なし	0.0007	2.2	d
		35	良好	100/100	変化なし	0.0009	2.3	e
		36	良好	100/100	変化なし	0.0009	2.3	f
10	比較例	30	不良	5/100	腐食、変色	0.0007	2.2	g
		31	一部変形	20/100	変化なし	0.0009	2.3	h
		32	一部変形	20/100	変化なし	0.0009	2.3	i
		33	不良	3/100	腐食、変色	0.0007	2.2	j
		34	一部変形	20/100	変化なし	0.0007	2.2	k
		35	一部変形	20/100	変化なし	0.0007	2.2	l
15		36	不良	5/100	腐食、変色	0.0007	2.2	m
		37	一部変形	20/100	変化なし	0.0009	2.3	n
		38	一部変形	20/100	変化なし	0.0009	2.3	o

表 6 の結果から、本発明の変性ポリマーを用いると、ハンダ耐熱性、密着性、耐久性、電気特性などに優れたオーバーコート膜（あるいは層間絶縁膜）の得られることがわかる。

<産業上の利用分野>

本発明によれば、誘電率や誘電正接などの電気特性に優れ、金属やシリコンウエハなどの他材との密着性に優れた変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、その製造方法、該変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物、その成形物、該組

成物を用いたシート、プリプレグ、積層体などが提供される。本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及び該重合体を含有する組成物は、電子計算機、通信機などの精密機器の回路基板、層間絶縁膜、半導体素子、電子部品などの広範な分野に適用することができ

5 る。

10

15

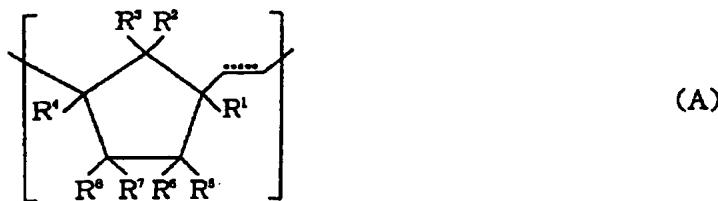
20

25

請求の範囲

1. ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物から選ばれる熱可塑性ノルボルネン系重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、グラフト変性率が少なくとも10モル%で、数平均分子量(M_n)が500~500,000の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体。

10 2. 热可塑性ノルボルネン系重合体が、式(A)



15 [式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

20 ただし、 $R^5 \sim R^8$ は、2つ以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素-炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^5 と R^6 とで、または R^7 と R^8 とで、アルキリデン基を形成してもよい。

.....は、単結合または二重結合を表す。]

25 で表される繰り返し単位を有する重合体である請求項1記載の変性熱可塑性ノルボルネン系開環重合体。

3. グラフト変性率が 10 ~ 100 モル% である請求項 1 または 2 に記載の変性熱可塑性ノルボルネン系開環重合体。

4. グラフト変性率が 15 ~ 50 モル% である請求項 1 または 2 に記載の変性熱可塑性ノルボルネン系開環重合体。

5. 数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 20,000 の範囲内である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の変性熱可塑性ノルボルネン系開環重合体。

10

6. 数平均分子量 (M_n) が 20,000 超過、 500,000 以下の範囲内である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の変性熱可塑性ノルボルネン系開環重合体。

15

7. ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物から選ばれる数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 500,000 の熱可塑性ノルボルネン系重合体に、有機過酸化物の存在下で、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物を反応させることを特徴とするグラフト変性率が少なくとも 10 モル% で、数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 500,000 の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の製造方法。

25

8. ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物から選ばれる熱可塑性ノルボルネン系重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、グラフト変性率

が少なくとも10モル%で、数平均分子量(M_n)が500~500,000の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と、架橋剤とを含んでなる架橋性重合体組成物。

5 9. 架橋剤が、①有機過酸化物、②熱により効果を発揮する架橋剤、及び③光によって効果を発揮する架橋剤から選ばれる請求項8に記載の架橋性重合体組成物。

10 10. 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、架橋剤0.001~30重量部を含有する請求項8または9に記載の架橋性重合体組成物。

11. 架橋助剤をさらに含有する請求項8ないし10のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

15 12. 難燃剤をさらに含有する請求項8ないし11のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

20 13. 請求項8ないし12のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物を成形してなる成形物。

14. 請求項8ないし12のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物からなる層と、金属層とが積層した構造を有する積層体。

25 15. 請求項8ないし12のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物を補強基材に含浸してなるプリプレグ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl⁶ C08F283/14, 8/00, C08L51/08, C08J5/24, B32B15/08 //
 C08G61/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F251/00-292/00, 8/00, C08G61/00-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 6-248164, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), September 6, 1994 (06. 09. 94), Claims (Family: none)	1, 3-15 2 - 15
X Y	JP, 8-20692, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), January 23, 1996 (23. 01. 96), Claims; Par. No. (0007) (Family: none)	1, 3-13 2, 14-15
X Y	JP, 62-27412, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), February 5, 1987 (05. 02. 87), Claims; page 4, lower left column & EP, 203799, B1	1, 3-7 2, 8-15
X Y	JP, 50-59488, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), May 22, 1975 (22. 05. 75), Claims; page 2, lower right column (Family: none)	1, 3-7 2, 8-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search December 19, 1997 (19. 12. 97)	Date of mailing of the international search report January 7, 1998 (07. 01. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03932

C (Continuation)- DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-196779, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), August 1, 1995 (01. 08. 95), Claims (Family: none)	2 - 15
Y	JP, 7-188396, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), July 25, 1995 (25. 07. 95), Claims (Family: none)	2 - 15
Y	JP, 7-226302, A (Alps Electric Co., Ltd.), August 22, 1995 (22. 08. 95), Claims (Family: none)	2 - 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1' C08F283/14, 8/00, C08L51/08, C08J5/24, B32B15/08//
 C08G61/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1' C08F251/00-292/00, 8/00, C08G61/00-61/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-248164, A (日本ゼオン株式会社) 6. 9月. 1994 (06. 0	1, 3-15
Y	9. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-15
X	J P, 8-20692, A (日本ゼオン株式会社) 23. 1月. 1996 (23. 0	1, 3-13
Y	1. 96), 特許請求の範囲, 【0007】 (ファミリーなし)	2, 14-15
X	J P, 62-27412, A (三井石油化学工業株式会社) 5. 2月. 1987 (0	1, 3-7
Y	5. 02. 87), 特許請求の範囲, 第4頁左下欄 & EP, 203799, B1	2, 8-15
X	J P, 50-59488, A (日本合成ゴム株式会社) 22. 5月. 1975 (22	1, 3-7
Y	. 05. 75), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄 (ファミリーなし)	2, 8-15
Y	J P, 7-196779, A (日本合成ゴム株式会社) 1. 8月. 1995 (01.	2-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 19. 12. 97

国際調査報告の発送日

07.01.98

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 一色 由美子

4 J 7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	08. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	JP, 7-188396, A (三井東圧化学株式会社) 25. 7月. 1995 (25 07. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-15
Y	JP, 7-226302, A (アルブス電気株式会社) 22. 8月. 1995 (22 08. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-15